

PRODUCTION OF VINYL CHLORIDE BASED POLYMER

BEST AVAILABLE COPY

Patent number: JP1158008
Publication date: 1989-06-21
Inventor: HOSHIDA SHIGEHIRO; AMANO TADASHI
Applicant: SHINETSU CHEMICAL CO
Classification:
- **international:** C08F2/00; C08F2/18; C08F14/06
- **european:**
Application number: JP19870335442 19871228
Priority number(s): JP19870335442 19871228; JP19870224763 19870908

Report a data error here

Abstract of JP1158008

PURPOSE: To obtain a polymer having excellent quality with high productivity, by introducing an oil-soluble polymerization initiator into a polymerizer and washing a pipe and charging inlet with water and steam in suspension polymerizing vinyl chloride monomer in an aqueous medium.

CONSTITUTION: Vinyl chloride monomer or a mixture of a vinyl based monomer consisting essentially of the vinyl chloride (e.g., containing >=50wt.% vinyl chloride and further vinyl acetate, ethyl acrylate) is suspension polymerized in an aqueous medium. In the process, an oil-soluble polymerization initiator (e.g., diisopropyl peroxydicarbonate or potassium persulfate) is introduced into a polymerizer and a pipe and charging inlet leading thereto are then washed with water or steam (preferably water at >=90 deg.C) to produce the aimed polymer. Thereby scales are prevented from sticking to the charging inlet for the polymerization initiator and improvement in quality is contrived without any residual solvent in the product.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平1-158008

⑬ Int.CI. C 08 F 14/06 2/00 2/18	識別記号 MED MBF	厅内整理番号 7224-4J 7224-4J	⑭ 公開 平成1年(1989)6月21日 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)
--	--------------------	------------------------------	---

⑮ 発明の名称 塩化ビニル系重合体の製造方法

⑯ 特願 昭62-335442

⑰ 出願 昭62(1987)12月28日

優先権主張 ⑯昭62(1987)9月8日 ⑮日本(JP) ⑯特願 昭62-224763

⑯ 発明者 星田 繁宏 茨城県鹿島郡神栖町大字東和田1番地 信越化学工業株式会社高分子機能性材料研究所内

⑯ 発明者 天野 正 茨城県鹿島郡神栖町大字東和田1番地 信越化学工業株式会社高分子機能性材料研究所内

⑯ 出願人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

⑯ 代理人 弁理士 山本 亮一 外1名

明細書

1. 発明の名称

塩化ビニル系重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 塩化ビニル単量体、または塩化ビニルを主体とするビニル系単量体の混合物を、水性媒体中で懸濁重合する際に、油溶性重合開始剤を重合缶内に導入後、これに連する配管および仕込み口を、水または蒸気により洗浄することを特徴とする塩化ビニル系重合体の製造方法。

2. 洗浄に使用される水が、使用する重合開始剤の半減期として1時間以内となる温度であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の塩化ビニル系重合体の製造方法。

3. 洗浄に使用される水が、温度80°C以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の塩化ビニル系重合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、塩化ビニル系重合体の製造方法、とくには製品の品質に優れ、生産性の高い塩化ビニル系重合体の製造方法に関するものである。

(従来の技術とその問題点)

塩化ビニル系重合体を水性媒体中で懸濁重合する際には、これに使用する油溶性重合開始剤が重合缶内に通ずる配管および仕込み口に付着残留し、重合中にここに付着する単量体が重合体のスケールとなって成長し、終には仕込み口を詰まらせるという問題がある。そこでこの対策として上記の配管および仕込み口を重合開始剤の溶剤で洗浄したり、この溶剤洗浄後さらに仕込み口を閉じたりする方法が提案されている。

しかし、前者の方法において重合開始剤を完全に除去するのに充分な量の溶剤を使用すると、これが製品の塩化ビニル重合体中に残留し、成形加工時に臭いの問題を生じたりする。このように溶剤の使用量には制約があるため充分な洗浄が行えず、仕込み口に多少の重合開始剤を残留させることのため、長期間重合運転を続けていると、ここ

に付着した单量体によって重合体スケールが成長しやはり仕込み口を詰まらせてしまう。また一方、ある程度洗浄した後仕込み口を閉じる。後者の方によつても、その隙間から少量の单量体が仕込み口内に入ることがあり、同様に重合体スケールを生成して仕込み口を詰ませるということがあつた。

以上のように、油溶性重合開始剤を用いる塩化ビニル系重合体の懸濁重合において長期間重合運転を続ける際に、仕込み口が付着スケールで詰まらないほど溶剤を使用すると塩化ビニル重合体中の残留の問題を起し、これを避けるため溶剤の種類や量を調節すると、仕込み口が付着スケールで詰まり、スケールの除去作業を必要とするという具合で、良い解決策の出現が望まれていた。

(問題点を解決するための手段)

本発明はこの問題を解決すべく観察研究の結果達成されたもので、塩化ビニル单量体、または塩化ビニルを主体とするビニル系单量体の混合物を、水性媒体中で懸濁重合する際に、油溶性重合開始

剤を重合缶内に導入後、これに通ずる配管および仕込み口を水または蒸気により洗浄することを要旨とする塩化ビニル系重合体の製造方法を提供するにある。

これを説明すると、本発明は重合系内に油溶性重合開始剤を仕込み後、仕込み配管および仕込み口に重合体スケールが付着するのを防止するためには、これらの場所に油溶性重合開始剤の重合缶内への仕込み後直ちに水または使用する重合開始剤の半減期が1時間以内となる温度の水を通し、未反応单量体の回収により重合操作が終わるまでの間中継続することにより、残留重合開始剤の除去と共に仕込み口に未反応单量体が入り込むのを防止するか、上記の場所に90℃以上の温水または蒸気を通して洗浄することにより、残留重合開始剤を完全に除去して達成するものである。

したがって、これらの方法で用いる水の質は通常重合系で用いている水と同様のものでよく、その量は仕込み口の全体を常に流れている状態、すなわち仕込み口の開口径にもよるが、これが常に

水で満たされている量であればよい。

また、ここで用いる水は使用する重合開始剤の半減期が1時間以内となる温度にすることが好ましい。これによれば重合開始剤の仕込み配管および仕込み口に残留した重合開始剤を分解し洗い流してしまうので、スケールの付着が防止できるものと考えられる。なお水の温度を重合開始剤の半減期が1時間以内となる温度にすることは、重合系の一定時間でよく、水による洗浄期間のすべてを通じてする必要はない。

一方、90℃以上の温水または蒸気を用いる洗浄では、熱源として工場内にあるスチームを利用することが可能であり、特別な装置を必要とせずに実施できるという利点のほか、残留重合開始剤を短時間で完全に分解してしまうので、洗浄時間を1時間以内に短縮することができ、使用する重合開始剤の種類によっては数秒間で同様の効果の得られる場合もある。

この重合に適用される出発原料には、塩化ビニル单量体のほか、塩化ビニルを主体とするこれと

共重合可能なビニル系单量体の混合物（塩化ビニルが50重量%以上）であつて、この塩化ビニルと共に重合されるコモノマーとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチルなどのアクリル酸エステルもしくはメタアクリル酸エステル；エチレン、プロピレンなどのオレフィン；無水マレイン酸；アクリロニトリル；ステレン；塩化ビニリデン；その他塩化ビニルと共に重合可能な单量体などが挙げられる。

この懸濁重合に際して使用される懸濁剤は従来一般に使用されているものでよく、例えばメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロビルセルロース、ヒドロキシプロビルメチルセルロースなどの水溶性セルロースエーテル；アクリル酸塩合体；ゼラチンなどの水溶性ポリマー；ソルビタンモノラウレート、ソルビタントリオレート、グリセリントリステアレート、エチレンオキシドプロピレンオキシドブロックコポリマーなどの油溶性乳化剤；ポリオキシエチレン

特開平1-158008(3)

ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレングリセリンオレート、ラウリン酸ナトリウムなどの水溶性乳化剤などがあり、これらは一種または二種以上の組み合わせで使用される。

重合開始剤も従来塩化ビニル系の重合に使用されているものでよく、これには例えばジイソプロピルバーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルバーオキシジカーボネート、ジエトキシエチルバーオキシジカーボネート、などのバーカー-カーボネート化合物； t -ブチルバーオキシネオデカネート、 t -ブチルバーオキシビラート、 t -ヘキシルバーオキシビラート、 α -クミルバーオキシネオデカネートなどのバーエステル化合物；アセチルシクロヘキシルスルホニルバーオキシド、2, 4, 4-トリメチルベンチル-2-バーオキシフェノキシアセテート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルバーオキシドなどの過酸化物；アソビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アソビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物；さらには過硫酸カリ

それ仕込み、重合器内を脱気した後、塩化ビニル単量体 700kg を仕込み、次にジ-2-エチルヘキシルバーオキシジカーボネート 280g を定量ポンプを用いて仕込み、その仕込み配管および仕込み口を脱イオン水 2L で洗浄した。その 2L の内、500cc は 80°C とした。重合開始後、その終了時の未反応単量体の回収に至るまでの間中、脱イオン水を同様に 10ml / 分の流量で流し続けた。

重合操作としては器内を搅拌しながら 66°C まで昇温して重合を始め、重合器の内圧が 6.0kg / dG に低下したところで重合を停止し未反応単量体を回収し、脱水乾燥して本発明による塩化ビニル重合体を得た。

この重合後、重合開始剤の仕込み配管および仕込み口を分解して、これらの場所の重合体スケールの付着状態を観察し、下記の基準で評価すると共に、重合体中の残存溶剤量を下記の方法で測定した結果を第 1 表に示した。

(スケールの付着状態の評価方法)

◎ ……スケールの付着なし。

ウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素などがあり、これらは一種または二種以上の組み合わせで使用することができる。

この重合に際しての他の条件、重合器への水性媒体、塩化ビニル単量体、場合によっては他のコモノマー、懸濁剤などの仕込み方法は従来と同様にして行えよう、これらの仕込み割合、重合温度などの重合条件もまた同様でよい。

さらに必要に応じて、塩化ビニル系の重合に適宜使用される重合調整剤、連鎖移動剤、pH 調整剤、ゲル化改良剤、帯電防止剤、スケール防止剤などを添加することも任意である。

(実施例)

以下、本発明の具体的な様様を実施例および比較例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例 1.

内容積 2000L のステンレス製重合器に、脱イオン水を 980kg、部分けん化ポリビニルアルコールを 382g、水溶性メチルセルロースを 143g、それ

○ ……スケールが少々付着した。

× ……スケールが多量に付着し、仕込み口を閉塞した。

(残存溶剤量の測定方法)

重合体 5g をバイアル瓶にいれ、130°C で 30 分間熱処理を行い、バイアル瓶気相部のガスクロマトグラフィによる分析を行い、ppm で示した。

実施例 2.

前例と同様の重合を 100 回繰返した後、同様の観察と測定を行った結果を第 1 表に併記した。

実施例 3.

実施例 1 と同様の重合を 1000 回繰返した後、同様の観察と測定を行った結果を第 1 表に併記した。

実施例 4.

実施例 1 において、脱イオン水 2L で洗浄する代りに圧力 15kg / dG の蒸気で 3 分間洗浄したほかは、同様にして重合し、同様の観察と測定を行った結果を第 1 表に併記した。

実施例 5.

前例と同様の重合を 100 回繰返した後、同様の

特開平1-158008(4)

観察と測定を行った結果を第1表に併記した。

実施例 6.

実施例4と同様の重合を1000回繰返した後、同様の観察と測定を行った結果を第1表に併記した。

比較例 1.

実施例1において、重合開始剤の仕込み配管および仕込み口の洗浄を、脱イオン水による継続的な洗浄の代わりに、トルエン300ccで洗浄した後、脱イオン水500ccで行ったほかは、全く同様にして重合を行い、重合後、同様の観察と測定を行った結果を第2表に併記した。

比較例 2.

前例において、トルエンの代わりにロー・ヘキサンを用いて洗浄したほかは全く同様にして重合を行い、同様の観察と測定を行った結果を第2表に併記した。

比較例 3.

比較例1において、重合開始剤の仕込み後における仕込み配管と仕込み口へのトルエンおよび脱イオン水による洗浄を行わなかったほかは、全く

の向上が図れる。

同様にして重合を行い、同様の観察と測定を行った結果を第2表に併記した。

第1表

測定項目	実施例					
	1	2	3	4	5	6
スケールの付着状態	●	●	○	●	●	●
残存溶剤量(ppm)	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1

第2表

測定項目	比較例		
	1	2	3
スケールの付着状態	●	○	×
残存溶剤量(ppm)	400	230	≤1

(発明の効果)

本発明によれば、

- ①重合開始剤の仕込み口にスケールが付着してこれを詰まらせ、その除去作業に余計な人手をかけたり、生産性を阻害することがない。
- ②重合製品中に溶剤が残留することがない、品質

手 痕 著 正 署

昭和63年12月7日

特許庁長官 吉田文敏

1. 事件の表示

昭和62年特許願第335442号

通

2. 発明の名称

塩化ビニル系重合体の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (206) 信越化学工業株式会社

4. 代理人

住所 〒103東京都中央区日本橋本町4丁目4番11号

永井ビル[電話 東京(270)1356]

氏名 弁理士(6282)山本光一

住所 同 所

氏名 弁理士(8373)荒井謙

信越
化
工
業
株
式
会
社
特
許
申
請
書
印

5. 補正命令の日付

「自 発」

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明の欄」

7. 補正の内容

明細書の第6頁第16行に「ル; アクリル酸重合体」とあるのを、「ル; 部分けん化ポリビ

アルコール; アクリル酸重合体」と補正す

特許庁

6312.8

特許出願人 信越化学工業株式会社
 代理人 弁理士 山本光一
 " " 荒井謙